

## HYDROLYSIS-RESISTANT AROMATIC POLYESTER AND FIBER

**Publication number:** JP8003428

**Publication date:** 1996-01-09

**Inventor:** UMEDA MASAMI; YAMADA HIRONORI

**Applicant:** TEIJIN LTD

**Classification:**

- international: C08K5/521; C08G63/183; C08L67/00; C08L67/02;  
D01F6/62; D01F6/84; C08K5/00; C08G63/00;  
C08L67/00; D01F6/62; D01F6/84; (IPC1-7): C08L67/02;  
C08K5/521; D01F6/62; D01F6/84

- European:

**Application number:** JP19950089094 19950414

**Priority number(s):** JP19950089094 19950414; JP19940082959 19940421

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP8003428

PURPOSE: To obtain an aromatic polyester excellent in heat resistance and hydrolysis resistance and fibers made therefrom. CONSTITUTION: This polyester has an intrinsic viscosity of at least 0.45dl/g and a terminal carboxyl group content of at most 15eq/10<6>g and contains a phosphoric ester represented by the formula [wherein R<1>, R<2> and R<3> may be the same or different and are each an alkoxide, allyloxide or polyoxalkylene glycol group, provided that at least one of them is a polyoxalkylene glycol group] in an amount of 3-50ppm in terms of phosphorus (P).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-3428

(43)公開日 平成8年(1996)1月9日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	KKD			
C 0 8 K 5/521				
D 0 1 F 6/62	3 0 6 M			
	6/84	3 0 6 A		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-89094

(22)出願日 平成7年(1995)4月14日

(31)優先権主張番号 特願平6-82959

(32)優先日 平6(1994)4月21日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 梅田 雅己

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会

社松山事業所内

(72)発明者 山田 裕憲

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会

社松山事業所内

(74)代理人 弁理士 大島 正孝

(54)【発明の名称】 耐加水分解性芳香族ポリエステルおよび繊維

(57)【要約】

【構成】 極限粘度が0.45 d l/g以上であり且つ末端カルボキシル基濃度が15 eq/10<sup>6</sup> g以下である芳香族ポリエステルであって、該ポリエステルは下記一般式(I)

【化1】



[式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、同一もしくは異なるアルコキシド基、アリロキシド基またはポリオキシアルキレングリコール基を示すが、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>の少なくとも1つの基はポリオキシアルキレングリコール基を示す。]で表わされるリン酸エステルを、リン(P)の含有量に換算して3~50 ppm含有していることを特徴とする耐加水分解性芳香族ポリエステルおよびそのポリエステルから形成された繊維。

【効果】 耐熱性および耐加水分解性に優れた芳香族ポリエステルおよび繊維が得られた。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 極限粘度が0.45 d1/g以上であり且つ末端カルボキシル基濃度が15eq/10<sup>6</sup>g以下である芳香族ポリエステルであって、該ポリエステルは下記一般式(I)

## 【化1】



【式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、同一もしくは異なるアルコキシド基、アリロキシド基またはポリオキシアルキレングリコール基を示すが、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>の少なくとも1つの基はポリオキシアルキレングリコール基を示す。】で表わされるリン酸エステルを、リン(P)の含有量に換算して3~50ppm含有していることを特徴とする耐加水分解性芳香族ポリエステル。

【請求項2】 該ポリエステルは、前記一般式(I)で表わされるリン酸エステルおよび金属の含有割合が下記式(II)

$$P - M \leq 10 \quad \dots \dots \dots \quad (II)$$

【式中Pは、ポリエステルを構成する二塩基酸成分に対するリン酸エステルの含有量(mmol 1%)を示し、Mはポリエステルを構成する二塩基酸成分に対する周期律表第2、第3および第4周期における第I、第II、第VIIおよび第VIII族に属する金属の化合物の含有量(mmol 1%)を示す。】を満足する請求項1記載の芳香族ポリエステル。

【請求項3】 該ポリエステルは、重合触媒としてのアンチモン化合物を含有し且つそのアンチモン(Sb)に換算した含有量が500ppm以下である請求項1記載の芳香族ポリエステル。

【請求項4】 該ポリエステルは、エステル交換反応によって得られたポリマーである請求項1記載の芳香族ポリエステル。

【請求項5】 該ポリエステルは、芳香族ジカルボン酸成分およびグリコール成分より実質的に形成されているポリマーである請求項1記載の芳香族ポリエステル。

【請求項6】 該ポリエステルは、エチレンテレフタレート単位を全繰返し単位に基づいて少なくとも90モル%含有するポリマーである請求項1記載の芳香族ポリエステル。

【請求項7】 前記請求項1記載のポリエステルより形成された耐加水分解性ポリエステル繊維。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐加水分解性および耐熱性に優れた衣料用または工業用の芳香族ポリエステルに関する。さらに詳しくは特定のリン化合物を一定割合含有し、成形や湿熱処理による、極限粘度の低下や末端

カルボキシル基濃度の増加が抑制された芳香族ポリエステルに関する。特に本発明は、エチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とする芳香族ポリエステルの耐加水分解性の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】芳香族ポリエステルは、繊維、フィルムおよび成形品の素材として広く利用されている。最近温熱滅菌処理が必要な衣料用途や苛酷な加水分解条件下で使用される工業用途の素材として、その耐加水分解性に対する要求が非常に高まっている。

【0003】例えば、工業用途では、濾過フィルターまたは抄紙用キャンバスとして、衣料用途では手術着または医薬品工場のユニフォームとしてポリエステルの耐加水分解性に対する改善が要望されている。

【0004】従来、ポリエステルの耐加水分解性の向上に関して、ポリエステルの末端カルボキシル基濃度を低下させる技術が種々提案されている。例えば特公昭44-27911号公報および特開昭54-6051号公報には或る種のエポキシ化合物を添加してポリエステルの末端カルボキシル基濃度を低下させる方法が記載されている。しかしこれらの方法は、エポキシ化合物の反応性が低く、その効果は小さい。

【0005】さらに特公昭38-152220号公報または特公昭46-5389号公報には、ポリカルボジイミドやビスカルボジイミドなどのカルボジイミドを添加してポリエステルの末端カルボキシル基を低下させる方法が開示されているが、カルボジイミドはそれ自体熱変成を起し易く、反応条件によってポリエステルの着色や物性の低下を起すことがあり、その使用には細かい注意が必要となる。

【0006】また、特開昭55-7888号公報には、ポリエステルに或る特定の鱗化合物を共重合させ、且つ酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)を添加した改質ポリエステルに対し、鱗化合物を光安定化剤として含有させる方法が記載されている。さらに、特開昭55-7889号公報には、テレフタル酸とグリコールとから直接エステル化法によりポリエステルを製造する際に、光安定化のために特定の鱗化合物を添加し、さらに酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)を加える方法が記載されている。これらの方法は、いずれも艶消し剤として使用する酸化チタンに起因するポリエステルの光安定性の低下を改善するために、鱗化合物を添加する方法である。

【0007】一方、工業用の太デニールから衣料用の細デニールに至るまでポリエステルの巾広い分野の用途に耐加水分解性を向上させるには、ポリエステル自体の特性の改善も必要となる。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第1の目的は、ポリエステルの成形時や加工時、或いはポリエステル製品の使用における温熱処理時などにおいて、ポリエ

ステルの末端カルボキシル基の増加や重合度の低下が抑制された芳香族ポリエステル、つまり耐加水分解性および耐熱性に優れた芳香族ポリエステルを提供することにある。本発明の第2の目的は、成形や温熱処理によっても強度の低下の少ない芳香族ポリエステルを提供することにある。

【0009】本発明の他の目的は、末端カルボキシル基を低下させるための特定の試薬を使用しなくとも、耐加水分解性の改良された芳香族ポリエステルを提供することにある。本発明のさらに他の目的は、工業的に優れた手段で、得ることができる耐加水分解性の向上した芳香族ポリエステルを提供することにある。

【0010】本発明のさらに他の目的は、エステル交換反応によって、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレート単位からなり、且つ耐加水分解性が高度に優れたポリエステルを提供することにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らの研究によれば、前記本発明の目的は、極限粘度が $0.45 \text{ d l/g}$ 以上であり且つ末端カルボキシル基濃度が $15 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$ 以下である芳香族ポリエステルであって、該ポリエステルは下記一般式(I)

#### 【0012】

##### 【化2】



【0013】[式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、同一もしくは異なるアルコキシド基、アリロキシド基またはポリオキシアルキレングリコール基を示すが、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>の少なくとも1つの基はポリオキシアルキレングリコール基を示す。]で表わされるリン酸エステルを、リン(P)の含有量に換算して $3 \sim 50 \text{ ppm}$ 含有していることを特徴とする耐加水分解性芳香族ポリエステルによって達成されることが見出された。

【0014】以下、本発明方法についてさらに詳細に説明する。本発明における芳香族ポリエステルは、通常繊維、フィルムまたは成形品の素材として使用されているポリエステルであればよく、特にエチレンテレフタレート単位を主たる繰返し単位とするポリエステルまたはブチレンテレフタレート単位を主たる繰返し単位とするポリエステルであるのが好ましい。前記エチレンテレフタレート単位またはブチレンテレフタレート単位は、全繰返し単位中少なくとも80モル%、特に少なくとも90モル%であるポリエステルがとりわけ好ましい。特に本発明の芳香族ポリエステルは、芳香族ジカルボン酸成分およびグリコール成分より実質的に形成されているポリエステルであるのが望ましい。

【0015】前記ポリエステルに共重合することができ

る二塩基酸成分としては、イソフタル酸、2,6-ナフトレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、アシピン酸およびセバチン酸などを挙げることができ、またグリコール成分としては、1,4-ブタンジオール、ネオペンチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびポリアルキレングリコールなどを挙げができる。本発明のポリエステルは、前記ジカルボン酸のジアルキルエステルとグリコールとをエステル交換反応させ次いで重縮合反応して得られた所謂エステル交換反応によって得られたポリエステルが特に適している。

【0016】さらに本発明の目的を損なわない範囲でトリメリット酸、トリメシン酸およびピロメリット酸の如きポリカルボン酸；グリセリン、トリメチロールプロパンおよびペントエリスリトールの如きポリオールも少割合共重合することもできる。

【0017】本発明における芳香族ポリエステルは、通常のポリエステルと同様に、酸化チタン、カーボンブラックなどの顔料のほか、抗酸化剤、着色防止剤、耐光剤、制電防止剤などの添加剤が含有されていてもよい。

【0018】本発明における芳香族ポリエステルは、極限粘度 $[\eta]$ が $0.45 \text{ d l/g}$ 以上、好ましくは $0.50 \text{ d l/g}$ 以上である。極限粘度の上限は通常 $1.3 \text{ d l/g}$ 、好ましくは $1.0 \text{ d l/g}$ である。また芳香族ポリエステルの末端カルボキシル基濃度は $15 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$ 以下、好ましくは $10 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$ 以下である。

【0019】本発明の芳香族ポリエステル中に含有されるリン酸エステルは下記一般式(I)で表わされる。

#### 【0020】

##### 【化3】



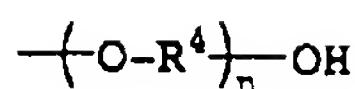
【0021】前記一般式(I)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は同一もしくは異なるアルコキシド基、アリロキシド基またはポリオキシアルキレングリコール基を示すが、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>の少なくとも1つの基はポリオキシアルキレングリコール基を示す。

【0022】前記R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>において、アルコキシド基としては、炭素数1～10、好ましくは炭素数1～5のアルコキシド基が望ましく、具体的には $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ 、 $-OC_4H_9$ および $-OC_5H_{11}$ が挙げられる。またアリロキシドとしてはフェノキシド $(-O-C_6H_5)$ およびトルイロキシド $(-O-C_6H_4-CH_3)$ が挙げられる。

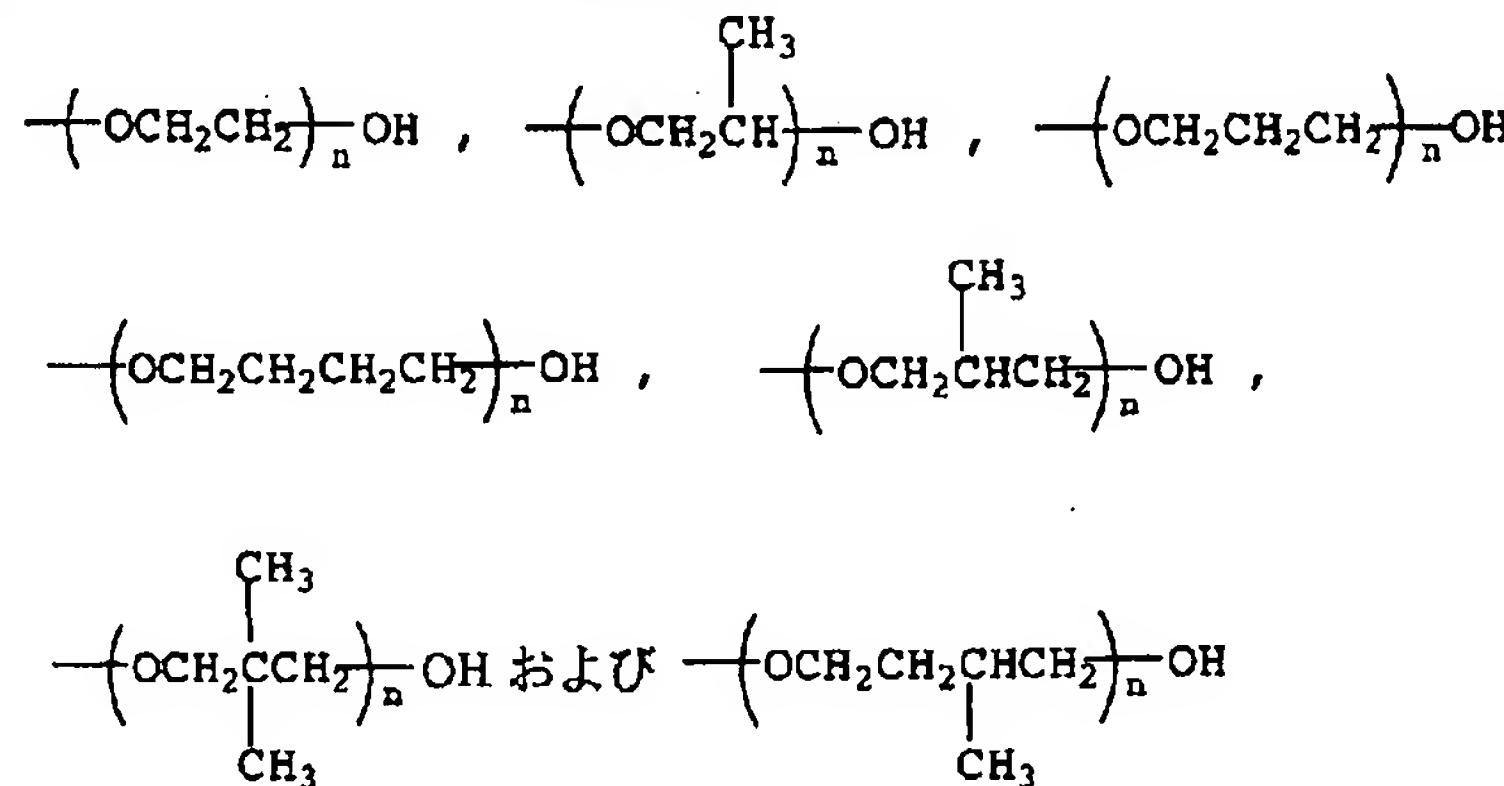
【0023】前記一般式(I)のリン酸エステルは、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>のうち、少なくとも1つは、ポリオキシアルキレングリコール基である点に特徴を有している。かかるポリオキシアルキレングリコール基としては式

【0024】

【化4】



【0025】で表わされる基であり、ここで $\text{R}^4$ は炭素数2~6、好ましくは炭素数2~4のアルキレン基である\*



【0027】が挙げられる。

【0028】従来、芳香族ポリエステルの安定剤として、正リン酸、亜リン酸、それらのアルキルエステルやアリルエステルを使用することは知られている。これら公知の安定剤に比べて、本発明において使用する前記一般式(I)のリン酸エステルが、芳香族ポリエステルの耐加水分解性を向上させる作用を有する理由は明確ではないが、恐らく芳香族ポリエステル中に分散したリン酸エ斯特ルの加水分解触媒としての作用の強弱が関係しているものと本発明者らは推定している。すなわち、正リン酸や亜リン酸は、その酸性が可成り強く、その添加量が多いと末端カルボキシル基濃度が高い芳香族ポリエステルと同様に、強い加水分解触媒として作用するものと考えられる。

【0029】これに対して本発明において使用する前記リン酸エ斯特ルは、特定の有機基によってヒドロキシル基のプロトンが置き換えられており、酸性が極めて抑えられている。この特定の有機基がポリオキシアルキレングリコール基であることによって、エ斯特ル交換触媒やエ斯特ル化触媒の失活作用を損なうことなく、芳香族ポリエステル中に微粒子として分散し、極めて優れた安定剤として作用するものと考えられる。

【0030】一方、トリメチルホスフェートのようにリン酸の低級トリアルキルエ斯特ルは、見掛け上酸性が低い化合物であるが安定剤として熱エチレングリコールの存在下に晒されるとリン化合物は酸性の強い化合物に変成されることが確認されており、耐加水分解性の効果は小さい。またリン酸の高級トリアルキルエ斯特ルや熱変性を受けにくいリン酸のトリフェニルエ斯特ルは、芳香族ポリエステルの熱安定性を高める効果は乏しい。

【0031】本発明のリン酸エ斯特ルにおいて、ポリアルキレングリコール基の長さ、すなわち $n$ の数は前述したように1~25、好ましくは2~10の範囲が適当で

\*り、 $n$ は2~25、好ましくは2~10の範囲である。  
かかるポリオキシアルキレングリコール基の具体例としては、

【0026】

【化5】

ある。 $n$ が1よりも小さくすると酸性が強くなり耐加水分解性が低くなり、一方、 $n$ が25を越えると熱安定性を高める効果が小さくなるばかりでなく、添加量が多くなる傾向にあり、またその化合物の合成が困難となる。

【0032】本発明における前記一般式(I)のリン酸エ斯特ルの配合割合は、リン(P)原子の含有量に換算して3~50ppm、好ましくは4~45ppmの範囲である。この範囲よりも少ないと熱安定性の効果が達成されず、またこの範囲を越えると耐加水分解性の効果はむしろ低下する傾向が認められる。

【0033】本発明は芳香族ポリエステル中に、前記一般式(I)のリン酸エ斯特ルを前記割合で含有していることによって目的が達成されるが、その芳香族ポリエステル中に含有されている特定金属と前記リン酸エ斯特ルとの含有割合を下記式(II)を満足する範囲とすることにより一層優れた耐加水分解性を有するものとなる。

$$\underline{P} - \underline{M} \leq 10 \quad \dots \quad (\text{II})$$

[式中 $P$ は、ポリエステルを構成する二塩基酸成分に対するリン酸エ斯特ルの含有量(mmol%)を示し、 $M$ はポリエステルを構成する二塩基酸成分に対する周期律表第2、第3および第4周期における第I、第II、第VIIおよび第VIII族に属する金属の化合物の含有量(mmol%)を示す。]

【0034】前記式(II)において $M$ を示す金属の化合物は、芳香族ポリエステルの製造においてジメチルテレフタレートの如き芳香族ジカルボン酸のジアルキルエ斯特ルとグリコールとのエ斯特ル交換反応の際、触媒として使用されるものであり、それは1種でも2種以上であってもよい。

【0035】かかるエ斯特ル交換触媒としては、周期律表第2、第3および第4周期における第I、第II、第VIIおよび第VIII族に属する金属の化合物であり、その具体例としては、例えばLi、Na、K、M

g、Ca、MnおよびCoなどが挙げられる。これらのうち、好ましいものはMg、Ca、およびMnである。

【0036】ポリエステルの安定剤として使用される前記リン酸エステルは、前記金属触媒のMと反応し、そのエステル交換作用を失活させたり、またそのような触媒を使用しない直接エステル化法によるポリエステル中では少量の添加により安定性を向上させ、ポリエステルのポテンシャルを高めるものと考えられる。そのためリン酸エステルはリン(P)の量に換算して少なくとも3 ppm、好ましくは少なくとも4 ppmが必要である。一方、触媒(M)の失活に使用されなかつたり、過剰に添加されると、リン酸エステルは、いくらか加水分解性触媒として作用することになるため、前記式(I I)の(P-M)の値が10(mmo 1%)以下、好ましくは8(mmo 1%)以下であるのが適当である。

【0037】芳香族ポリエステルの耐加水分解性をさらに向上させるという観点からみれば、重合触媒の種類や触媒量も少なからず関与している。重合触媒として重合活性および色相の点から通常アンチモン化合物、特に三酸化アンチモンが使用される。その使用量はアンチモン金属(Sb)に換算して500 ppm以下、好ましくは400 ppm以下が望ましい。特に150~450 ppmが適当である。この理由は、ポリエステルの溶融成形時に過剰の重合触媒が存在すると、溶融劣化性が高くなり、結局、末端カルボキシル基濃度が高くなってしまうからである。そこで重合触媒量は、生産性と目標重合度のバランスを考慮した上で出来る限り、添加量を抑えることが好ましい。

【0038】本発明のリン酸エステル中には、ポリオキシアルキレングリコール基を有機基として含有しているため、これが耐熱性に悪影響を与えることが懸念されたが、実際に使用してみると、正リン酸を安定剤として添加したポリエステルを同一条件で重合し、紡糸し、チップと糸の品質を比較したところ驚くべきことに本発明のポリエステルの方が極限粘度の低下や末端カルボキシル基濃度の増加が小さいことが認められた。

【0039】本発明は、従来のようにポリエステル中の末端カルボキシル基濃度を低下させることのみによらず、さらに特定のリン酸エステルの使用およびさらに必要により触媒種とその量を特定することにより、温熱条件下での極限粘度の低下や末端カルボキシル基濃度の増加が抑制された耐熱性、耐加水分解性に優れた芳香族ポリエステルが得られる。むろん耐加水分解性を向上させるのには従来からの知見通り、末端カルボキシル基濃度を低下されることも重要であり、そのためポリエステルの重合工程の適正化、固相重合による高極限粘度および低末端カルボキシル基濃度化、各種エポキシ化合物やカルボジイミド化合物など、公知の低カルボ化剤を任意の方法で添加しても良い。

【0040】

【実施例】以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明する。実施例において、「部」は全て重量部を示す。なお、芳香族ポリエステルの特性は、下記の方法によって測定した。

#### 1. 極限粘度 [η]

0.6 g/50 mlのオルソクロロフェノール溶液により35℃で測定した値から算出した。

#### 2. 末端カルボキシル基濃度

0.10 g/ベンジルアルコール 10 mlを200℃にして溶解し、自動カルボキシル基測定装置(セイワ技研社製)で滴定法で測定した。

#### 3. 金属分析

チップを湿式分化したのち、希塩酸溶液として誘導結合プラズマ分析(ICP)により金属量を測定した。その ICP は Jarell-Ash Division, Fisher Scientific Company 社製の "Atom Comp. Series 800" を使用して行った。

#### 4. 強度

糸サンプル 25 cmを25℃、湿度65%の雰囲気下でオートグラフによりストレッチスピード 20 cm/minにて、破断点の強度を測定した。

#### 5. 強度保持率

糸サンプルを135℃×60 hrで温熱分解条件下で処理し、その強度を測定し、原糸(温熱分解処理前の糸)の強度に対する割合として強度保持率で評価した。

#### 【0041】実施例1~3および比較例1~5

ジメチルテレフタレート 100部、エチレングリコール 64部、酢酸マンガンの混合物を徐々に230℃まで加熱し、メタノールを留出してエステル交換反応をせしめた後、リン化合物を添加し、5分後三酸化アンチモン、次いで二酸化チタン 0.4部をエチレングリコールスラリーにして添加し低重合体を得た。酢酸マンガン、三酸化アンチモンの添加量およびリン化合物の種類や添加量は重合後のポリマーを ICP で金属分析した時、表 1 になるように添加した。得られた低重合体は、265℃まで昇温させ、減圧による重合反応を開始した。重合反応は30分かけて30 mmHg、次の30分で1 mmHg以下として極限粘度 [η] が約0.60 dl/gまで重合度をあげて、重合反応を終了した。得られたポリマーは、160℃で4時間乾燥後、紡糸温度290℃、巻き取り速度400 m/minで紡糸し、次いで予熱80℃、熱セット160℃で5倍に延伸して24/40 de のマルチフィラメントを得た。紡糸工程の極限粘度 [η] の変化、末端カルボキシル基濃度の増加、耐加水分解性(強度保持率)は表2に示すとおりであった。

【0042】なお表2中、チップの[η]、および[COOH]は、それぞれ重合によって得られたポリエステルチップの極限粘度(dl/g)および末端カルボキシル基濃度(eq/10<sup>6</sup> g)を示し、紡糸サンプルの

[η]、および[COOH]は、それぞれ紡糸によって

9

10

得られたマルチフィラメントの極限粘度 ( $d_1/g$ ) および末端カルボキシル基濃度 ( $e_g/10^6 g$ ) を示す。また品質変化における  $[\eta]_{t-c}$  は、紡糸による極限粘度の低下量 ( $[\eta]_t - [\eta]_{t-c}$ ) を示し、また  $[C^*]$

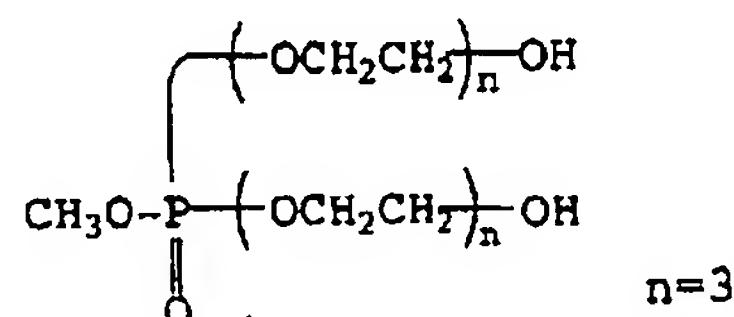
\* $[\text{OOH}]_{t-c}$  は紡糸による末端カルボキシル基濃度の増加量 ( $[\text{COOH}]_t - [\text{COOH}]_{t-c}$ ) を示す。

【0043】  
【表1】

	リン化合物		マンガン含有量 (M) (ppm)	[P-M] (mmol%)	アンチモン(Sb) 含有量
	化合物名	含有量(P)			
実施例1	(1)	38 ppm [20.6]	70 ppm [24.7]	- 4.1	322 ppm
実施例2	(1)	41 [25.6]	88 [31.1]	- 5.5	338
実施例3	(1)	40 [25.0]	71 [25.1]	- 0.1	308
比較例1	正リン酸	40 [25.0]	69 [24.4]	0.6	319
比較例2	亜リン酸	43 [26.9]	74 [26.2]	0.7	334
比較例3	トリメチルホスフェート	43 [26.9]	73 [25.8]	1.1	312
比較例4	(1)	58 [36.3]	73 [25.8]	10.5	328
比較例5	(1)	40 [25.0]	69 [24.4]	0.6	632

表中 [ ] はポリエステルの二塩基酸成分に対する割合(mmol%)

(1)は下記式で表わされるリン酸エステルを示す。



【0044】

※ ※ 【表2】

	チップ		紡糸サンプル		品質変化		135°C, 60時間 湿熱処理後 強度保持率(%)
	[\eta]	[COOH]	[\eta]_{t-c}	[COOH]_{t-c}	[\eta]_{t-c}	[COOH]_{t-c}	
実施例1	0.612	8.1	0.594	10.8	- 0.018	2.7	67
実施例2	0.605	7.9	0.580	11.1	- 0.025	3.2	63
実施例3	0.619	8.3	0.600	10.9	- 0.019	2.6	65
比較例1	0.603	8.3	0.558	13.2	- 0.045	4.9	35
比較例2	0.627	8.5	0.580	13.9	- 0.047	5.4	32
比較例3	0.610	7.9	0.571	12.2	- 0.039	4.3	44
比較例4	0.609	8.4	0.553	14.2	- 0.056	5.8	34
比較例5	0.633	8.2	0.567	14.4	- 0.066	6.2	39

【0045】これらの結果から明らかなように、本発明のポリエステル（実施例1～3）は紡糸時の極限粘度の低下、末端カルボキシル基濃度の増加が小さく耐熱性に優れさらに耐加水分解性も高いことがわかる。それに対して、本発明以外のリン化合物（比較例1、2、3）では、十分な耐熱性と耐加水分解性が得られない。一方、本発明のリン酸エステルを使用したとしても、その添加量が、エステル交換触媒（M）に比べて一定割合より多

過ぎると、その触媒の失活に費やされなかったリン酸エスチルが加水分解を促進させる傾向が認められる（比較例4）。またエスチル交換触媒とリン酸エスチルの添加量が好ましい範囲を満足しても、重合触媒量（Sb）が多いすぎると、紡糸時の極限粘度の低下や末端カルボキシル基濃度の増加が大きくなり、耐加水分解性は向上しないようになる（比較例5）。

11

【発明の効果】特定のリン酸エステルを添加し、また必要により触媒種や触媒量を特定することにより、成形時や湿熱処理時に極限粘度の低下や末端カルボキシル基濃

12

度の増加を抑制できる。耐加水分解性および耐熱性に優れた芳香族ポリエステルおよびその繊維が提供される。